

氏名	福 井 晃 三		
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)		
学 位 記 番 号	第 3916号		
学位授与年月日	平成13年 3 月23日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者		
学 位 論 文 名	An Electron-Nuclear Magnetic Resonance Study of Highly Symmetric Organic Open-Shell Systems with Homo- and Hetero-Atomic π -Conjugation and Their High-Spin Assemblages (電子-核磁気共鳴法による高対称ホモ及びヘテロ π 共役系開殻系有機分子と高スピン集合系の研究)		
論文審査委員	主 査 教 授	工 位 武 治	副主査 教 授 広 津 建
	副主査 教 授	中 島 信 昭	

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、次世代技術の一つともいわれる分子性・有機磁性研究において、高い対称性と安定性を有する新規な開殻系有機分子の磁氣的性質の解明に関するものである。モデル系として、縮合多環芳香族炭化水素ラジカルを取りあげ、その電子スピン構造を実験と理論の両面から解明し、スピン科学と有機磁性研究の進展に寄与することを目的とした。

論文は 3 部から構成され、第 1 部では、縮合多環芳香族系の縮環様式に由来する「非ケクレ型芳香族高スピン分子及び拡張系」の設計指針を、 π 共役系のトポロジー的対称性の新しいモードを導入して提案した。さらに結晶軌道理論を適用して、それらの無限拡張系においても非結合性縮重軌道が無制限に生じることを示した。実験的には、最も基本的な非ケクレ芳香族分子である基底三重項トリアンギュレンを、Clar の予測 (1941 年) 以来初めて電子スピン共鳴法 (ESR) によって検出することに成功し、その電子構造上の特徴を種々の理論モデルを用いて考察した。

第 2 部では、高対称な奇交互炭化水素ラジカルとして知られるフェナレニル誘導体に対し、溶液状態および結晶中での磁性・分子構造および電子スピン構造の詳細を、主に固体高分解能 CP-MAS NMR 分光法を含む電子-核磁気共鳴分光の立場から明らかにした。モデル系としては、ホモ系である炭化水素ラジカルに加え、ヘテロ系として π 系骨格に窒素原子を導入した新規ジアザフェナレニルについてもその磁性・電子構造・分子構造を同定した。ホモ系との比較から電子構造・化学的安定性等に与えるヘテロ原子の影響を評価した。さらに、酸素原子を導入したオキソフェナレノキシル系に対し、MO 法と VB 法的取扱いを適用して特異な電子スピン構造を明らかにした。その結果、ラジカルが受けた顕著なヘテロ原子効果を説明するとともに、特に VB 的考察によれば、有機化学的直感から書き下される古典的共鳴構造式に定量的妥当性が付与できることを初めて示した。本研究において提案する VB 的アプローチは一般的な方法論であり、有機化学に新しい一面を加えるものと言ってよい。

第 3 部では、結晶中での高対称 C_{60} フラーレンの電子構造・分子構造に対し、電子スピン共鳴法の立場から考察を行った。pristine C_{60} 結晶中で見られる ESR 活性種のスピン状態を識別・同定するため、2 次元限電子スピン過渡的ニュートーション (ESTN) パルス ESR 分光法を適用し、結晶中での高スピン種生成の可能性について議論した。また、 γ -シクロデキストリン 2 包接 C_{60} 結晶に対して NH_3 ガスドープングを行い、生成したラジカル種を cw-ESR 分光法によって検出・同定した。特に、包接下での C_{60} モノアニオ

ンラジカル分子構造を、包接効果及びヤーンテラー効果との関連から考察した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、次世代技術の一つと言われる分子性・有機磁性研究において、高い対称性と化学的な安定性を有する新規な開殻系有機分子の磁気的性質の解明に関するものである。モデル系として縮合多環ベンゼノイド炭化水素ラジカルを取り上げ、それらの電子スピン構造を実験・理論の両面から解明し、スピン科学と有機磁性研究及び関連分野の進展に寄与したものである。

本論文は、3部から構成され、第1部では、縮環多環ベンゼノイド系の縮環様式に由来する「非ケクレ型ベンゼノイド高スピン分子及び拡張系」の設計理論を、 π 共役系のトポロジ的対称性の新しいモードを導入することによって提案した。さらに、結晶軌道理論を適用して、それらの無限拡張系においても非結合性縮重軌道が無制限に生じることを示した。実験的には、最も基本的な非ケクレベンゼノイド分子である基底三重項トリアングュレンを、Clarの予測（1941年）以来初めて電子スピン共鳴法によって検出することに成功し、その電子構造上の特徴を種々の理論モデルによって考察した。

第2部では、高対称な奇交互炭化水素ラジカルとして知られるフェナレニル誘導体に対して溶液状態及び結晶中での磁性・分子構造、電子スピン構造の詳細を、固体高分解能CPMASNMR分光法を含む電子-核磁気共鳴分光の立場から明らかにした。モデル系としては、ホモ系炭化水素ラジカル以外に、ヘテロ系として π 系骨格に窒素核を導入した新規ジアザフェナレニルについても、その固体磁性、電子構造・分子構造を同定した。ホモ系との比較から、電子構造・化学的な安定性などに与えるヘテロ核の影響を評価した。さらに、酸素核を導入したオキソフェナレニル系に対して、MO法VB法的取り扱いを適用し、特異な電子構造を解明した。その結果、顕著なヘテロ原子効果を説明するとともに、有機化学的な直感から書き下ろされる古典的な共鳴構造式に定量的かつ妥当な評価を与えることができることを初めて証明した。本研究において提案されたVB的なアプローチは一般的な方法論であり、有機化学に新しい一面を加えるものであると言って良い。

第3部では、結晶中での高対称 C_{6h} フラーレンの電子構造・分子構造に対し、電子スピン共鳴法の立場から考察を行った。Pristine C_{60} 結晶中で見られるESR活性種のスピン状態を識別するために、2次元スピン過渡的ニューテーションパルス ESR分光法を適用し、結晶中での高スピン種生成の可能性について議論した。また、 γ -シクロデキストリン2包接 C_{60} 結晶に対して NH_3 ガスドーピングを行い、生成したラジカル種をCW-ESR法によって検出・同定した。特に、包接下での C_{60} モノアニオンラジカル分子構造を、包接効果及びヤーン・テラー効果との関連で考察した。

以上のように、本論文は、新規な開殻系有機分子とそのスピン物性を探索し、新たな概念を提供したものであり、スピン科学と有機磁性研究及び関連分野の進展に寄与するところが大きく、博士（理学）を授与するに値すると審査した。